

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322355

(P2002-322355A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 3 E 0 3 3
B 6 5 D 1/09		C 0 8 G 63/06	4 F 0 7 1
C 0 8 G 63/06		C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 L 101/00	4 J 0 2 9
C 0 8 L 101/00		B 6 5 D 1/00	A
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-131691 (P2001-131691)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 本間 務

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 今村 剛士

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いた成形品およびその製造方法

(57) 【要約】

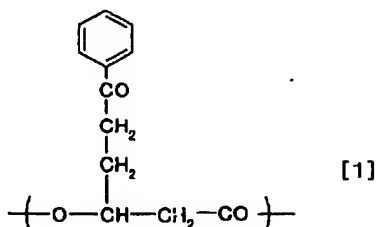
【課題】 押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に優れた生分解性樹脂組成物、特に、成形時の生分解性と耐熱性との双方を併せ持つ樹脂組成物、それを用いた成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエート、または該ポリヒドロキシアлкаノエートと熱塑性樹脂とを混練して成る樹脂組成物を成形することにより、生分解性を有しかつ耐熱性や機械的特性に優れた成形品が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、下記化学式〔1〕で表されるモノマーユニットを1～99モル%の割合で有するポリヒドロキシアルカノエートから成る樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）とを含有する樹脂組成物。

## 【化1】



【請求項2】 熱可塑性樹脂（B）が、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂からなる群より選択される一つ以上から成る、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記樹脂（A）に対して前記熱可塑性樹脂（B）を1～99質量%含む、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記ポリスチレン系樹脂がポリスチレンである、請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記ポリエステル系樹脂がポリ-ε-カプロラク톤またはポリ乳酸である、請求項2に記載の樹脂組成物。

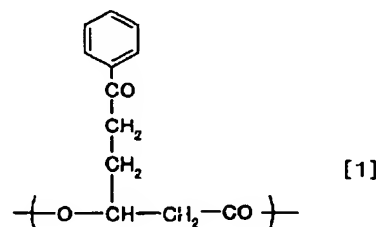
【請求項6】 樹脂添加剤をさらに含んでいる、請求項1から請求項5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤から成る群より選択される一つ以上である、請求項6に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1から請求項7のいずれかに記載の樹脂組成物から成形された成形品。

【請求項9】 少なくとも、下記化学式〔1〕で表されるモノマーユニットを1～99モル%の割合で有するポリヒドロキシアルカノエートから成形された成形品。

## 【化2】



【請求項10】 容器である、請求項8または請求項9に記載の成形品。

【請求項11】 食品用容器、飲料用容器、トイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器からなる群より選択される少なくともいずれかである、請求項10に記載の成形品。

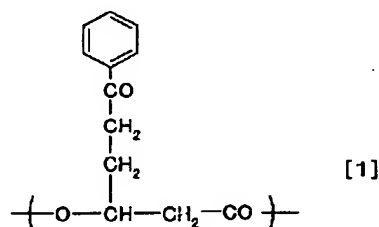
【請求項12】 生分解されることを特徴とする、請求項8から請求項11のいずれかに記載の成形品。

【請求項13】 前記成形品は40℃以上140℃以下の温度環境下で使用されることを特徴とする、請求項8から請求項12のいずれかに記載の成形品。

【請求項14】 請求項1から請求項7のいずれかに記載の樹脂組成物を加熱成形する、成形品の製造方法。

【請求項15】 少なくとも、下記化学式〔1〕で表されるモノマーユニットを1～99モル%の割合で有するポリヒドロキシアルカノエートを加熱成形する、成形品の製造方法。

## 【化3】



【請求項16】 前記の加熱成形する工程が、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、射出中空成形、射出成形からなる群より選択される少なくともいずれかである、請求項14または請求項15に記載の成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物、それを用いた成形品及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微生物の生産する種々のポリヒドロキシアルカノエートの中で、高い融点及びガラス転移温度を示す、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを少なくとも含む、生分解性を有しかつ耐熱性や機械的特性の改善された樹脂組成物、成形品及びその製造方法に関する。

【0002】本発明の樹脂組成物は、従来の微生物産生ポリヒドロキシアルカノエートの熱的特性から制約のあった用途、例えば、各種、熱器具、容器、自動車部品等に使用可能であり、さらに具体的には、例えば、食品用容器、飲料用容器、シャンプー容器やリンス容器等のトイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器などの容器に使用可能である。

## 【0003】

【背景技術】従来、ポリエチレンテレフタレート（PE

T) 樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂等のプラスチックは、成形品等として様々な用途、例えば、食品容器、飲料用ボトル、化粧品用容器、植木鉢等の容器等の用途に使用されてきた。

【0004】これらのプラスチックは、使用が終われば大部分が廃棄されるものである。このようなプラスチック廃棄物は、従来、焼却または埋め立てと等により処理されているが、該廃棄物は焼却により大きな燃焼エネルギーを発生することから、高燃焼温度による焼却炉の耐久性の問題、耐高熱炉設置による処理コストの問題、一酸化炭素、イオウ化合物、塩素ガス、ダイオキシン等、有害焼却ガスの発生による大気汚染などの問題を有している。また、埋め立て処理では、該廃棄物は分解されことなく半永久的に残存し、廃棄物として処分場に堆積することになり、ゴミ問題として社会問題化している。しかも、該廃棄物はそのままの形態で地中に存在するため、埋立地の地盤が安定しないという問題や、該埋立地やその周辺地域における自然環境や各種生物に対して悪影響を及ぼす危険性がある。

【0005】そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとはほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壤中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかに微生物により分解される樹脂をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0006】従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-エチレン・ビニルアルコール共重合体系樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体系樹脂-脂肪酸ポリエステル系樹脂、脂肪酸ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はボトル等各種の形状に成形されて実用に供されている。しかし、容器として要求される各種物性、廃棄後に要求される生分解性等の他、製造時に要求される成形性においてバランスの採れた優れた樹脂組成物、例えば、成形時の生分解性と耐熱性との双方を併せ持つ樹脂組成物は未だ提案されていない。

【0007】ところで、近年、プラスチック成形品等の廃棄物による環境汚染を解決するための一方法として、微生物の合成する生分解性樹脂を成形材料として用いることが提案されている。例えば、微生物由来の生分解性樹脂として、ポリ-3-ヒドロキシ-*n*-酪酸（以下、PHBと略する場合もある）や3-ヒドロキシ-*n*-酪酸と3-ヒドロキシ-*n*-吉草酸との共重合体（以下、PHB/Vと略する場合もある）等のポリヒドロキシアルカノエート（以下、PHAと略する場合がある）、バクテリアセルロースやプルラン等の多糖類、ポリ- $\gamma$ -

グルタミン酸やポリリジン等のポリアミノ酸等が知られている。特にPHAは、従来のプラスチックと同様に、溶融加工等により各種製品に利用することができるうえ、生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての応用も期待されている。

【0008】これまで、多くの微生物がPHAを生産し菌体内に蓄積することが報告されてきた。例えば、アルカリゲネス・ユウトロファス・H16株 (*Alcaligenes eutropus* H16, ATCC No. 17699)、メチロバクテリウム属 (*Methylobacterium* sp.)、パラコッカス属 (*Paracoccus* sp.)、アルカリゲネス属 (*Alcaligenes* sp.)、シュードモナス属 (*Pseudomonas* sp.) の微生物によるPHB/Vの生産が報告されている（特開平5-74492号公報、特公平6-15604号公報、特公平7-14352号公報、特公平8-19227号公報など）。また、コマモナス・アシドボランス・IF013852株 (*Comamonas acidovorans* IF013852) が、3-ヒドロキシ-*n*-酪酸と4-ヒドロキシ-*n*-酪酸とをモノマーユニットに持つPHAを生産することが開示されている（特開平9-191893号公報）。さらに、アエロモナス・キャビエ (*Aeromonas caviae*) により、3-ヒドロキシ-*n*-酪酸と3-ヒドロキシヘキサン酸との共重合体を生産することが開示されている（特開平5-93049号公報、特開平7-265065号公報）。

【0009】しかしながら、これらの3-ヒドロキシ-*n*-酪酸あるいは/及び3-ヒドロキシ-*n*-吉草酸等の共重合体である直鎖状脂肪酸ポリエステルは、融点と熱分解温度が接近しているため熱分解しやすい傾向にあり押し出し成形加工性が悪い。また、該直鎖状脂肪酸ポリエステルは、結晶性が高いため脆く、伸び等が小さくなり、機械的特性が低下する傾向がある。そのため、これ単独では成形品の材料には好ましくない。

【0010】また、近年、炭素数が3から12程度までの中鎖長 (medium-chain-length) の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート（以下、*mc1-PHA*と略する場合がある）についての研究が精力的に行われている。

【0011】例えば、特許公報第2642937号では、シュードモナス・オレオボランス・ATCC 29347株 (*Pseudomonas oleovorans* ATCC 29347) に非環状脂肪酸炭化水素を与えることにより、炭素数が6~12までの3-ヒドロキシアルカン酸のモノマーユニットを有するPHAが生産されることが開示されている。また、*Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 746 (1992) には、シュードモナス・レジノボランス (*Pseudomonas resinovorans*) が、オクタン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-*n*-酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシデカン酸をモノマーユニットとするPHAを生産し、また、

ヘキサン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシデカン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0012】Int. J. Biol. Macromol., 16 (3), 119 (1994) には、シュードモナス sp. 61-3 株 (Pseudomonas sp. strain 61-3) が、グルコン酸ナトリウムを単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシドデカン酸といった3-ヒドロキシアルカン酸、および、3-ヒドロキシ-5-cis-デセン酸、3-ヒドロキシ-5-cis-ドデセン酸といった3-ヒドロキシアルケン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0013】しかしながら、これらのmc1-PHAは、融点が低く、50℃を超えるとべたつき、軟化がひどくなり、それ単体での成形品は実用性が低いものである。

【0014】ところで、上記のPHAは側鎖にアルキル基を有するモノマーユニットからなるPHA (以下、usual-PHAと略す場合がある) である。しかし、より広範囲な応用を考慮した場合、アルキル基以外の置換基 (例えば、フェニル基、不飽和炭化水素、エステル基、アリル基、シアノ基、ハロゲン化炭化水素、エポキシドなど) を側鎖に導入したPHA (以下、unusual-PHAと略す場合がある) が極めて有用である。

【0015】フェニル基を有するunusual-PHAの生合成の例としては、例えば、Macromolecules, 24, 5256-5260 (1991), Macromol. Chem., 191, 1957-1965 (1990), Chirality, 3, 492-494 (1991) などで、シュードモナス・オレオボランスが、5-フェニル吉草酸から、3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸ユニットを含むPHAを生産すると報告されている。また、Macromolecules, 29, 1762-1766 (1996) で、シュードモナス・オレオボランスが、5-(4-トリル) 吉草酸 (5-(4-メチルフェニル) 吉草酸) から、3-ヒドロキシ-5-(4-トリル) 吉草酸ユニットを含むPHAを生産すると報告されている。さらに、Macromolecules, 32, 2889-2895 (1999) には、シュードモナス・オレオボランスが、5-(2, 4-ジニトロフェニル) 吉草酸から、3-ヒドロキシ-5-(2, 4-ジニトロフェニル) 吉草酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-5-(4-ニトロフェニル) 吉草酸ユニットを含むPHAを生産すると報告されている。

【0016】また、フェノキシ基を有するunusual-PHAの例としては、Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672 (1994) で、シュードモナス・オレオボランスが、11-フェノキシウンデカン酸から3-ヒド

ロキシ-5-フェノキシ吉草酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-9-フェノキシノナン酸ユニットを含むPHAを生産すると報告されている。また、Macromolecules, 29, 3432-3435 (1996) には、シュードモナス・オレオボランスが、6-フェノキシヘキサン酸から3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット及び3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットを含むPHAを、8-フェノキシオクタン酸から3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット、3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-8-フェノキシオクタン酸ユニットを含むPHAを、11-フェノキシウンデカン酸から3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-7-フェノキシヘプタン酸ユニットを含むPHAを生産することが報告されている。さらに、Can. J. Microbiol., 41, 32-43 (1995) では、シュードモナス・オレオボランス・ATCC 29347 株及びシュードモナス・プチダ・KT2442 株 (Pseudomonas putida KT2442) が、p-シアノフェノキシヘキサン酸またはp-ニトロフェノキシヘキサン酸から、3-ヒドロキシ-p-シアノフェノキシヘキサン酸ユニットまたは3-ヒドロキシ-p-ニトロフェノキシヘキサン酸ユニットを含むPHAを生産すると報告している。

【0017】また、シクロヘキシル基を有するunusual-PHAの例としては、Macromolecules, 30, 1611-1615 (1997) に、シュードモナス・オレオボランスが、シクロヘキシル酪酸またはシクロヘキシル吉草酸から該PHAを生産するとの報告がある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のプラスチック成形品は、その材料に処分が困難な塩化ビニル樹脂やPET等が用いられていることから、そのまま廃棄されると、自然界では分解されることなく、様々な環境問題を発生する可能性がある。さらに、プラスチック成形品は大量に使用されており、また、その使用量も年々増加する傾向にあるため、廃棄物の処理について早急な対策が強く望まれている。

【0019】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、廃棄による様々な環境問題の発生を防止することが可能な樹脂組成物、それを用いた成形品及びその製造方法を提供するものである。

【0020】また、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に優れた生分解性樹脂からなる成形品、特に、成形時の生分解性と耐熱性との双方を併せ持つ樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0021】また、前述のように、生物工学的手法を樹脂組成物および成形品の製造に適用することによって、従来の有機合成化学的手法では実現が困難であった、新たな樹脂組成物および成形品の製造が可能となる。さらに、従来の有機合成化学的手法では多段階に渡る反応を

要していた製造工程を、1段階の工程のみで実現できる場合も多くあり、製造プロセスの簡略化やコストダウン、所要時間の短縮等の効果も期待されている。さらに、有機溶剤や酸・アルカリ、界面活性剤等の使用削減、温和な反応条件の設定、非石油系原料や低純度原料からの合成等が可能となり、より環境低負荷かつ資源循環型の合成プロセスの実現が可能となる。

【0022】なお、上記の低純度原料からの合成についてさらに詳しく説明すれば、生物工学的合成プロセスでは一般に、触媒である酵素の基質特異性が高いため、低純度の原料を用いても所望の反応を選択的に進めることが可能である。よって、廃棄物やリサイクル原料などの使用も期待できる。

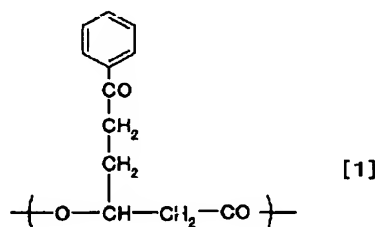
【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有する微生物産生PHAが、高い融点（以下、 $T_m$ と略す場合がある）及びガラス転移温度（以下、 $T_g$ と略す場合がある）を有することを見出し、さらに該PHAを樹脂組成物に用いることにより、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性に優れ、さらに生分解性を有する樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0024】即ち本発明は、下記化学式〔1〕、

【0025】

【化4】



【0026】で表される3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有するPHAを少なくとも含む樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた成形品及びその製造方法に関する。

【0027】

【発明の実施の形態】一般に $T_m$ や $T_g$ は、樹脂材料の耐熱性や力学的強度（例えば、弾性率）等と関連する重要な物性である。例えば、 $T_m$ や $T_g$ が高い樹脂材料は耐熱性や強度において優れており、逆に、 $T_m$ や $T_g$ が低い樹脂材料は成形し易い等の利点があるものの、耐熱性や強度等においては劣るとされる。従来のPHAの多くは、 $T_m$ や $T_g$ が比較的低いため、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に制約があり、その用途の拡大にも限界があった。

【0028】本発明の樹脂組成物は、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有するPHAを少なく

とも含むものであり、該樹脂組成物は従来のmcl-PHAやunusual-PHAを用いた樹脂組成物と比較して改善された熱的特性を有する。本発明の樹脂組成物は、従来のmcl-PHAやunusual-PHAを用いた樹脂組成物と比較して、耐熱性や機械的特性等の物性が改善されたものであり、これら物性の要求される用途、例えば、比較的高温（140℃以下）の環境下での使用等に適用可能である。以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0029】<PHA>本発明のPHAは、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを少なくとも有するPHAであり、その合成は、例えば、後述するPHA生産能を有する微生物を用いて行われる。

【0030】また、該微生物を用いて、適切な条件を整えれば、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットと他の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットとの共重合体を合成することも可能である。このようなモノマーユニットとして、具体的には、3-ヒドロキシヘキサン酸ユニット、3-ヒドロキシヘプタン酸ユニット、3-ヒドロキシオクタン酸ユニット、3-ヒドロキシノナン酸ユニット、3-ヒドロキシデカン酸ユニット、3-ヒドロキシドデカン酸ユニット、3-ヒドロキシテトラ酸ユニット等の、mcl-PHAを構成する3-ヒドロキシアルカン酸ユニットを例示することができる。また、PHAがこれらモノマーユニットを複数含むことも可能であり、各モノマーユニットや含まれる官能基の特性を利用したPHAの物性制御や複数の機能の付与、官能基間の相互作用を利用した新たな機能の発現等が可能となる。

【0031】PHAの分子量は、数平均分子量で1000から1000万程度とするのが望ましい。

【0032】なお、本発明の樹脂組成物に用いる微生物産生PHAは、一般にR体のみから構成されるアイソタクチックなポリマーである。

【0033】<PHA生産菌>PHA合成能を有する微生物としては、mcl-PHAやunusual-PHAの生産菌であればいずれをも用いることができる。このような微生物として、前述のシュードモナス・オレオボランス、シュードモナス・レジノボランス、シュードモナス属61-3株、シュードモナス・アチダ・KT2442株などのほかに、本発明者らにより分離された、シュードモナス・アチダ・P91株（*Pseudomonas putida* P91）、シュードモナス・チコリアイ・H45株（*Pseudomonas cichorii* H45）、シュードモナス・チコリアイ・YN2株（*Pseudomonas cichorii* YN2）、シュードモナス・ジェッセニイ・P161株（*Pseudomonas jessenii* P161）等のシュードモナス属微生物や、特開2001-78753号公報に記載のバークホルデリア属・OK3株（*Burkholderia* sp. OK3, FERMP-17370）、特開2001-69968号公報に記載

のバークホルデリア属・OK4株 (*Burkholderia* sp. OK4, FERM P-17371) などのバークホルデリア属微生物を用いることができる。また、これら微生物に加えて、アエロモナス属 (*Aeromonas* sp.)、コマモナス属 (*Comamonas* sp.) などに属し、*mc1*-PHAや *unusual*-PHAを生産する微生物を用いることも可能である。

【0034】なお、P91株は寄託番号FERM BP-7373として、H45株は寄託番号FERM BP-7374として、YN2株は寄託番号FERM BP-7375として、P161株は寄託番号FERM BP-7376として、特許手続上の微生物の寄託の国際的承認に関するブタベスト条約に基づき、経済産業省産業技術総合研究所特許微生物寄託センターに国際寄託されている。

【0035】＜培養＞前記の微生物を、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットの導入のための炭素源、および、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニット以外の所望のモノマーユニットの導入のための炭素源を少なくとも含んだ培地で培養することで、目的とするPHAを生産することができる。このようなPHAは、一般にR体のみから構成される、アイソタクチックなポリマーである。

【0036】本発明にかかるPHAの製造に用いる微生物の通常の培養、例えば、保存菌株の作製、PHAの生産に必要とされる菌数や活性状態を確保するための増殖などには、用いる微生物の増殖に必要な成分を含有する培地を適宜選択して用いる。例えば、微生物の生育や生存に悪影響を及ぼすものでない限り、一般的な天然培地（肉汁培地、酵母エキス等）や、栄養源を添加した合成培地等、いかなる種類の培地をも用いることができる。

【0037】培養は液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、PHAを生産する培養方法ならいかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコによって振とうさせて酸素を供給する方法、ジャーフェーマンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。また、これらの工程を複数段階接続した多段方式を採用してもよい。

【0038】前記したようなPHA生産微生物を用いて、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを含むPHAを製造する場合は、該PHA製造用の原料として、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットの導入のための炭素源、及び、微生物の増殖用炭素源を少なくとも含んだ無機培地等を用いることができる。

【0039】3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットの導入のための炭素源としては、使用する微生物により該モノマーユニットに変換され得るものであれば、いずれの炭素源を用いても良く、例えば、5-ベン

ゾイル吉草酸、7-ベンゾイルヘプタン酸等のベンゾイルアルカン酸を用いることができる。中でも、5-ベンゾイル吉草酸を用いるのが好適である。

【0040】増殖用炭素源としては、酵母エキス、ポリペプトン、肉エキスといった栄養素を用いることが可能であり、さらに、糖類、例えば、グリセロアルデヒド、エリスロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトースといったアルドース、グリセロール、エリスリトール、キシリトール等のアルジトール、グルコン酸等のアルドン酸、グルクロン酸、ガラクトン酸等のウロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースといった二糖等のほか、乳酸、ヒルビン酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、フマル酸及びその塩等のTCAサイクルに関与する有機酸など、 $\beta$ 酸化系を経ずにアセチルCoAを生じる化合物であれば、いかなる化合物でも用いることができ、用いる菌株に対する基質としての有用性で適宜選択することができる。また、複数の化合物を選択して用いることも可能である。

【0041】微生物にPHAを生産・蓄積させる方法としては、一旦十分に増殖させて後に、塩化アンモニウムのような窒素源を制限した培地へ菌体を移し、目的ユニットの基質となる化合物を加えた状態で更に培養すると生産性が向上する場合がある。具体的には、前記の工程を複数段階接続した多段方式の採用が挙げられる。例えば、D-グルコースを0.05%から5.0%程度、5-ベンゾイル吉草酸を0.01%から1.0%程度程度含んだ無機培地等で対数増殖後期から定常期の時点まで培養し、菌体を遠心分離等で回収したのち、5-ベンゾイル吉草酸を0.01%から1.0%程度含んだ、窒素源を制限した、あるいは実質的に存在しない無機培地でさらに培養する方法がある。また、D-グルコースの代わりに同量のTCAサイクルに関与する有機酸や、酵母エキス、ポリペプトンを与えても良く、また、それらの組み合わせを用いても良い。

【0042】上記の培養方法に用いる無機培地としては、リン源（例えば、リン酸塩等）、窒素源（例えば、アンモニウム塩、硝酸塩等）等、微生物が増殖し得る成分を含んでいるものであればいかなるものでも良く、例えば無機塩培地としては、MSB培地、E培地（J. Biol. Chem., 218, 97-106 (1956)）、M9培地等を挙げることができる。

【0043】なお、本発明における実施例で用いるM9培地の組成は以下の通りである。

【0044】

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	:	6.2 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	:	3.0 g
$\text{NaCl}$	:	0.5 g
$\text{NH}_4\text{Cl}$	:	1.0 g
(培地1リットル中、pH7.0)		

さらに、良好な増殖及びPHA合成酵素の生産のためには、上記の無機塩培地に培地に以下に示す微量成分溶液を0.3% (v/v) 程度添加するのが好ましい。

【0045】(微量成分溶液)

ニトリロ三酢酸	: 1.5 g
MgSO <sub>4</sub>	: 3.0 g
MnSO <sub>4</sub>	: 0.5 g
NaCl	: 1.0 g
FeSO <sub>4</sub>	: 0.1 g
CaCl <sub>2</sub>	: 0.1 g
CoCl <sub>2</sub>	: 0.1 g
ZnSO <sub>4</sub>	: 0.1 g
CuSO <sub>4</sub>	: 0.1 g
AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	: 0.1 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	: 0.1 g
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	: 0.1 g
NiCl <sub>2</sub>	: 0.1 g

(1リットル中)

培養温度としては上記の菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、例えば15~40℃、好ましくは20~35℃程度が適当である。

【0046】<PHAの回収>本発明にかかる培養液からのPHAの取得には、通常行われている方法を適用することができる。PHAが培養液中に分泌される場合は、培養液からの抽出精製方法が、また、菌体に蓄積される場合は、菌体からの抽出精製方法が用いられる。例えば、微生物の培養菌体からのPHAの回収には、通常行われているクロロホルムやジクロロメタンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではあるが、クロロホルムやジクロロメタン以外にアセトンが用いられる場合もある。また、有機溶媒が使用しにくい環境中においては、SDSなどの界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、EDTA、次亜塩素酸ナトリウム、アンモニア、過酸化水素等の薬剤による処理によってPHA以外の菌体成分を除去して、PHAを回収する方法を用いることもできる。

【0047】<樹脂組成物および成形品>上記の方法で得られたPHAに、必要に応じて適宜成形・加工等を実施して、所望の形態の成形品を得ることができる。

【0048】前記のPHAは、それ単独で生分解性樹脂組成物として使用することもできるが、所望の特性を得られる範囲内において、目的に応じて他の樹脂成分とブレンドして使用することもできる。PHAと熱可塑性樹脂の混合比率としては、該PHAに対して1~99質量%の範囲内であることが好ましい。該樹脂成分として具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂等を例示することができる。中でも、ポリε-カプロラクトンやポリ乳酸等のポリエステル系樹脂

を用いることにより、生分解性に優れた樹脂組成物を得ることが可能であるが、ポリスチレン等、他の樹脂成分においても、本発明の方法により生分解性を改善することが可能である。これは、本発明におけるPHAに上記樹脂をブレンドして成る成形品においては、該PHAが自然環境中で速やかに分解されるため、成形品の崩壊が早まり、ブレンドされた樹脂においても光分解や生分解を容易に受け得る状態になるためと考えられる。

【0049】また、必要に応じて、樹脂組成物に樹脂添加剤を添加して使用することもできる。樹脂添加剤としては可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物が例示できる。

【0050】可塑剤として具体的には、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。これら可塑剤の添加量は用途によって異なるが、樹脂組成物100質量部に対して、3~30質量部の範囲で添加すると良い。

【0051】熱安定剤として具体的には脂肪族カルボン酸塩、具体的には、乳酸、ヒドロキシ酪酸等のナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。添加量は、樹脂組成物100質量部に対して、0.5~10質量部の範囲が好ましい。

【0052】滑剤として具体的には、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物等を用いることができる。添加量は、樹脂組成物100質量部に対し、滑剤を0.05~5質量部の範囲が好ましい。

【0053】光分解促進剤として具体的には、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体、アセトフェノン、α,α-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体、キノロン類、チオキサントン類、フタロシアンニンなどの光励起剤、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示できる。これらの光分解促進剤を2つ以上混合して用いることも可能である。

【0054】生分解促進剤として具体的には、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸などの



有機酸、椰子殻活性炭等が例示できる。また、これらの生分解促進剤を2つ以上混合して用いることも可能である。

【0055】本発明の樹脂組成物は、従来の $\text{mcl-PHA}$ や $\text{unusual-PHA}$ の熱的特性から制約のあった用途、例えば、機械部品、電気・電子部品、各種熱器具、包装容器、自動車部品等にも使用可能である。

【0056】例えば、食品包装容器の成形方法は、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、射出中空成形、射出成形のいずれかの手法を用いて、必要があれば2次成形加工を経て製造される。例えば、発泡押し出し成形の場合、生鮮食品用トレイ、ドムブリ状や角状の即席麺容器等に成形する前に、まず溶融樹脂に発泡剤であるガスを含浸させ、発泡シートを成形する。得られた発泡シートを所望の形状に2次成形することにより、本発明の目的とする食品包装容器を得ることができる。また、弁当容器あるいはその蓋類、フードパッケージ等も、一旦延伸工程を経て、あるいは経ずしてシートを成形した後、2次成形を施すことにより目的とする食品包装材を得る。一方、射出中空成形や射出成形より得られる食品容器やカップ等も、該食品包装容器の範疇に含まれる。

【0057】なお、本発明の微生物の培養、微生物細胞からのPHAの回収、並びに、樹脂組成物および成形品等は、上記の方法に限定されるものではない。

【0058】以下に実施例を示す。なお、以下における「%」は特に標記した以外は質量基準である。

【0059】(調製例1) 0.5%酵母エキス(オリエンタル酵母工業(株)製)を含むM9培地200mlにシュドモナス・チコリアイ・H45株を植菌し、30℃、125ストローク/分で8時間振盪培養して種菌とした。50Lジャーフェーマンターに5-ベンゾイル吉草酸0.1%、D-グルコース0.5%を含むM9培地25Lを調製し、ここに種菌を投入し、30℃、70rpm、通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、5-ベンゾイル吉草酸0.1%、D-グルコース0.5%を含む、窒素源( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )を含まないM9培地25Lに再懸濁して、更に30℃、70rpm、通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、冷メタノールで一度洗浄して凍結乾燥した。

【0060】この凍結乾燥ペレットを200mlのクロロホルムに懸濁し、60℃で20時間攪拌して抽出した。抽出液を孔径0.45 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したのち、ロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を冷メタノール中で再沈殿させ、更に沈殿のみを回収して真空乾燥して樹脂組成物11.0gを得た。

【0061】この樹脂組成物の一部を取り、常法に従ってメタノリシスを行ったのち、ガスクロマトグラフィー

質量分析装置(GC-MS、島津QP-5050、EI法)で分析し、該樹脂組成物を構成するモノマーユニットのメチルエステル化物の同定を行った。その結果、該樹脂組成物は3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを81%、3-ヒドロキシデカン酸ユニット10%、3-ヒドロキシオクタン酸ユニット5%、3-ヒドロキシヘキサン酸ユニット3%、3-ヒドロキシドデカン酸ユニット1%(ここで言う%はGC-MS、TICピークエリア比)を有するPHAから成ることが確認された。

【0062】(調製例2) 0.5%酵母エキス(オリエンタル酵母工業(株)製)を含むM9培地200mlにシュドモナス・チコリアイ・H45株を植菌し、30℃、125ストローク/分で8時間振盪培養して種菌とした。50Lジャーフェーマンターに5-フェニル吉草酸0.1%、D-グルコース0.5%を含むM9培地25Lを調製し、ここに種菌を投入し、30℃、70rpm、通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、5-フェニル吉草酸0.1%、D-グルコース0.5%を含む、窒素源( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )を含まないM9培地25Lに再懸濁して、更に30℃、70rpm、通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、冷メタノールで一度洗浄して凍結乾燥した。

【0063】この凍結乾燥ペレットを200mlのクロロホルムに懸濁し、60℃で20時間攪拌して抽出した。抽出液を孔径0.45 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したのち、ロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を冷メタノール中で再沈殿させ、更に沈殿のみを回収して真空乾燥して樹脂組成物を15.0gを得た。

【0064】この樹脂組成物の一部を取り、常法に従ってメタノリシスを行ったのち、ガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC-MS、島津QP-5050、EI法)で分析し、該樹脂組成物を構成するモノマーユニットのメチルエステル化物の同定を行った。その結果、該樹脂組成物は3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸ユニットのみを含むPHAから成ることが確認された。

【0065】(実施例1) 調製例1に記載の樹脂組成物を用いて、発泡押し出しシートを成形し、次いで2次成形を施して即席麺容器1を作成した。一方、調製例1に記載の樹脂組成物とポリスチレン系重合体(スタイロン685、旭化成工業(株)製)とを50:50の質量割合でブレンドし、同様の方法で即席麺容器2を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0066】(比較例1) 調製例2に記載の樹脂組成物を用いて、発泡押し出しシートを成形し、次いで2次成形を施して即席麺容器3を作成した。一方、調製例2に記載の樹脂組成物とポリスチレン系重合体(スタイロン685、旭化成工業(株)製)とを50:50の質量割



合でブレンドし、同様の方法で即席麺容器4を作成した。さらに、上記ポリスチレン系重合体を用いて、同様の方法で即席麺容器5を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0067】(実施例2)調製例1に記載の樹脂組成物を用いて、射出中空成形(インジェクションブローモールドニング)により飲料容器1を作成した。一方、調製例1に記載の樹脂組成物とラクトン系重合体(ポリカプロラクトン、ダイセル化学工業(株)製)とを50:50の質量割合でブレンドし、同様の方法で飲料容器2を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0068】(比較例2)調製例2に記載の樹脂組成物を用いて、射出中空成形(インジェクションブローモールドニング)により飲料容器3を作成した。一方、調製例2に記載の樹脂組成物とラクトン系重合体(ポリカプロラクトン、ダイセル化学工業(株)製)とを50:50の質量割合でブレンドし、同様の方法で飲料容器4を作成した。さらに、上記ラクトン系重合体を用いて、同

様の方法で飲料容器5を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0069】(実施例3)実施例1または比較例1に記載の即席麺容器について、即席麺容器としての品質を比較評価するために以下の評価項目について試験を行った。その結果を表1に示した。○、好適、△、使用可能、×、使用不可能、-、未試験。

【0070】生分解性：土中に6ヶ月間埋設し、肉眼でほぼ確認できなくなるか否かで判断した。なお、表中×は前期期間で生分解が実質的に生じなかったことを意味する。即席麺容器としての品質：25℃(保存時を想定)および100℃(熱湯注入時を想定)における、硬さ、脆さ、割れ・もれを評価した。

TgおよびTm：示差走査熱量計(DSC；パーキンエルマー社製、Pyris 1、昇温：20℃/分)で測定を行った。

【0071】

【表1】

	生分解性	25℃			100℃			T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>
		硬さ	脆さ	割れ・もれ	硬さ	脆さ	割れ・もれ		
即席麺容器1	○	○	△	○	○	○	○	40℃	156℃
即席麺容器2	○	○	○	○	○	○	○	-	-
即席麺容器3	○	×	-	-	×	-	-	11℃	58℃
即席麺容器4	○	△	○	△	×	-	-	-	-
即席麺容器5	×	○	○	○	○	○	○	93℃	210℃

【0072】(実施例4)実施例2または比較例2に記載の飲料容器について、飲料容器としての品質を比較評価するために以下の評価項目について試験を行った。その結果を表2に示した。○、好適、△、使用可能、×、使用不可能、-、未試験。

生分解性：土中に6ヶ月間埋設し、肉眼でほぼ確認できなくなるか否かで判断した。なお表中×は前期期間で生分解が実質的に生じなかったことを意味する。

即席麺容器としての品質：25℃(保存時を想定)および100℃(加熱殺菌時を想定)における、硬さ、脆さ、割れ・もれを評価した。

TgおよびTm：示差走査熱量計(DSC；パーキンエルマー社製、Pyris 1、昇温：20℃/分)で測定を行った。

【0073】

【表2】

	生分解性	25℃			100℃			T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>
		硬さ	脆さ	割れ・もれ	硬さ	脆さ	割れ・もれ		
飲料容器1	○	○	△	○	○	○	○	38℃	148℃
飲料容器2	○	○	○	○	○	○	○	-	-
飲料容器3	○	×	-	-	×	-	-	11℃	58℃
飲料容器4	○	△	○	△	×	-	-	-	-
飲料容器5	○	×	-	-	×	-	-	-	60℃

【0074】なお、上記実施例の他、40℃及び140℃となる環境下で本発明の成形品を同様に実験したが、硬さ、脆さ、割れ・もれの点で問題がなく、かつ生分解性が優れることが確認された。

【0075】

【発明の効果】本発明により、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸ユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを少なくとも含む、生分解性と耐熱性や機械的

特性が両立した樹脂組成物、成形品及びその製造方法が提供される。

【0076】本発明の樹脂組成物は、例えば、各種、熱器具、容器、自動車部品等に使用可能であり、さらに具体的には、例えば、食品用容器、飲料用容器、シャンプー容器やリンス容器等のトイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器などの容器に使用可能である。

フロントページの続き

(72)発明者	見目 敬	Fターム(参考)	3E033 BA16 BA17 BA18 BA19 BA21
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ		BA22 BA30 BB01 CA06 CA07
	ン株式会社内		CA20
(72)発明者	須川 悦子	4F071	AA20 AA22 AA43 AA46 AA53
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ		AA54 AC04 AC05 AC07 AC09
	ン株式会社内		AC10 AC12 AC13 AE04 AE05
(72)発明者	矢野 哲哉		AE11 AE22 AF52 AH04 AH05
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ		BA01 BB03 BB06 BC01
	ン株式会社内	4J002	BB12X BC03X CF00X CF06X
			CF18W CF18X CF19X CK02X
			CL00X DE136 EE026 EF056
			EG026 EG036 EG046 EH036
			EH046 EH146 EP016 EV346
			FD016 FD026 FD056 FD066
			FD076 FD096 FD106 FD136
			FD176 FD206
		4J029	AA02 AB07 AC01 EA05 EB01
			ED01